



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : B01D 53/04, B01J 20/18, C01B 39/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/46031
		(43) Date de publication internationale: 16 septembre 1999 (16.09.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00497

(22) Date de dépôt international: 4 mars 1999 (04.03.99)

(30) Données relatives à la priorité:  
98/02819 9 mars 1998 (09.03.98) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CECA S.A.  
[FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): PLEE, Dominique  
[FR/FR]; 3, allée du Martin Pêcheur, F-64140 Lons (FR).(74) Mandataire: TREUIL, Claude; Elf Atochem S.A., Dépt.  
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,  
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: DECARBONATING GAS STREAMS USING ZEOLITE ADSORBENTS

(54) Titre: DECARBONATATION DE FLUX GAZEUX AU MOYEN D'ADSORBANTS ZEOLITIQUES

(57) Abstract

The invention concerns a method for decarbonating gas streams polluted by CO<sub>2</sub>, which consists in contacting them with an adsorbent consisting of an agglomerate of zeolite X with a Si/Al ratio of 1 to 1.15, highly sodium-exchanged comprising not more than 20 % of inert binding material, to eliminate at least the carbon dioxide.

(57) Abrégé

Procédé de décarbonatation de flux gazeux pollués par CO<sub>2</sub>, comprenant leur mise en contact avec un adsorbant constitué par un aggloméré de zéolite X de rapport Si/Al de 1 à 1,15, très fortement échangée au sodium comportant au plus 20 % de liant inerte, pour éliminer au moins le dioxyde de carbone.

## DECARBONATATION DE FLUX GAZEUX AU MOYEN D'ADSORBANTS ZEOLITIQUES

## DESCRIPTION

## DOMAINE TECHNIQUE

L'invention a trait à la purification de flux gazeux pollués par du dioxyde de carbone, en particulier, à la purification de l'air avant les étapes de séparation  
5 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

## TECHNIQUE ANTERIEURE

La production de gaz purs, en particulier N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à partir de l'air atmosphérique est une opération industrielle pratiquée à grande échelle et peut faire appel, soit à des procédés cryogéniques, soit à des procédés d'adsorption  
10 basés sur le principe de l'adsorption modulée en pression (PSA, mis pour pressure swing adsorption), celui de l'adsorption modulée en température (TSA mis pour temperature swing adsorption) ou une combinaison des deux (PTSA). De plus, de nombreux gaz issus de procédés industriels contiennent des quantités importantes de dioxyde de carbone qu'il convient souvent d'épurer.

15 La production de N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> à partir d'air impose une purification préalable à l'étape proprement dite de séparation. En effet, dans la conduite des procédés cryogéniques, l'eau ou le dioxyde de carbone présents dans l'air d'alimentation peuvent engendrer des bouchages dans les équipements du fait que ces opérations sont menées à des températures très inférieures aux températures de  
20 congélation de ces impuretés. Dans les procédés par adsorption, l'eau et le dioxyde de carbone sont plus fortement adsorbés que l'azote et provoquent à la longue un empoisonnement de l'adsorbant, ayant pour conséquence une diminution de la durée de vie espérée.

Dans ces procédés, on emploie très généralement une zéolite de type  
25 faujasite (13X dont le rapport Si/Al est supérieur à 1,2) pour assurer l'élimination du dioxyde de carbone, le piégeage de l'eau étant en général effectué sur lit d'alumine placé en amont du lit de tamis moléculaire. La régénération est de type PTSA, c'est-à-dire que l'on associe une légère élévation de température vers 150°C à une diminution de pression. Par ces moyens, le gaz arrivant sur celui-ci  
30 n'est constitué que de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> avec environ 1 % en volume d'argon dont le comportement en adsorption peut être assimilé à celui de l'oxygène.

Il est connu depuis longtemps que la zéolite X est un adsorbant pour le dioxyde de carbone supérieur au gel de silice ou au charbon actif (US Patent n°2,882,244). Ce brevet enseigne également que la sélectivité vis-à-vis de divers  
35 adsorbats varie avec la température et la pression.

US Patent 3,885,927 (27.05.75) enseigne que l'adsorption de CO<sub>2</sub> peut être effectuée sur une zéolite X échangée à plus de 90 % par du baryum : dans ces

conditions, la teneur en CO<sub>2</sub> du gaz ne dépasse pas 1 000 ppm et la température peut être comprise entre - 40°C et 50°C.

La demande européenne No. 88107209.4 (05.05.88) enseigne que l'on peut également utiliser une zéolite X échangée au strontium pour effectuer cette  
5 épuration.

L'influence en adsorption de CO<sub>2</sub> du nombre de cations échangeables sur la zéolite a été étudiée par BARRER et al. dans "MOLECULAR SIEVES" (Soc. Chim. Ind., LONDON, 1968), p. 233 ainsi que par COUGHLAN et al. dans "J.C.S. Faraday", 1, 1975, 71, 1809. Ces études montrent que la capacité d'adsorption de  
10 la zéolite pour le CO<sub>2</sub> augmente au fur et à mesure que le rapport Si/Al diminue jusqu'à une limite de 1,2, le domaine inférieur n'ayant pas été exploré.

La zéolite X dont le rapport Si/Al est proche de 1,25 et qui est couramment utilisée est très sélective pour le CO<sub>2</sub> et ce d'autant plus que la température s'abaisse. A des températures voisines de celles de l'ambiante, l'efficacité  
15 diminue fortement du fait de la compétition avec l'azote qui est présent en proportions molaires bien supérieures. Le rapport N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dans l'air ambiant (avec CO<sub>2</sub> ~ 300 / 400 vpm) est de l'ordre de 3 000. Il est donc généralement indispensable d'équiper l'étage de décarbonatation d'un système de réfrigération de façon à éviter la hausse des températures à l'adsorption, hausse qui peut être  
20 importante (plusieurs dizaines de degrés) à cause des fortes chaleurs d'adsorption impliquées.

Dans US Patent n°5,531,808 (02.07.96), on trouve l'enseignement que l'on peut adsorber le CO<sub>2</sub> très efficacement au moyen d'une zéolite de type X ayant un rapport Si/Al inférieur à 1,15. L'avantage par rapport à la zéolite X "classique"  
25 réside dans le fait qu'il n'est plus nécessaire de diminuer la température à l'étape de décarbonatation au moyen d'un groupe froid car l'efficacité de la zéolite est telle que la sélectivité pour le CO<sub>2</sub> par rapport à l'azote reste grande même jusqu'à 50°C.

On constate que la capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> d'une zéolite NaLSX  
30 s'accroît avec le taux d'échange en sodium. Mais on constate aussi que le gain d'efficacité commence à plafonner quand on atteint des taux d'échange de l'ordre de 90%, si bien qu'il n'y a apparemment plus aucun intérêt à pousser l'échange au delà que 95%. On vient de constater que cela n'est vrai que pour le travail sous des pressions partielles de CO<sub>2</sub> relativement élevées : un gain très sensible  
35 d'efficacité peut être obtenu pour la décarbonatation sous des pressions partielles faibles de CO<sub>2</sub> de l'ordre de 2 mbars avec les zéolites LSX dont le taux d'échange en sodium (défini comme le rapport molaire entre les ions sodium et

les atomes d'aluminium en position tétraédrique, le reste étant du potassium) est d'au moins 98 %.

#### EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention concerne ainsi un procédé de décarbonatation de flux gazeux, et  
5 notamment d'air, qui consiste à mettre ledit flux gazeux en contact avec un  
adsorbant zéolitique de type NaLSX, l'adsorbant étant constitué d'une zéolite X  
avec un rapport Si/Al de 1 à 1,15, dont le taux d'échange sodique est au moins de  
98 %, le reste de la capacité d'échange étant occupé par des ions potassium,  
agglomérée avec un liant et dont le taux de liant résiduel inerte de l'adsorbant est  
10 inférieur à 20 % en poids et de préférence tout au plus égal à 5 % en poids.

Dans les installations industrielles, l'utilisation d'adsorbants zéolitiques sous  
forme d'agglomérats s'avère nettement plus avantageuse que l'utilisation de  
poudres ; en effet, lors de la manipulation de poudres par exemple au cours des  
phases de chargement et de déchargement des lits d'adsorbants, des pertes  
15 parfois importantes de matière pulvérulente sont difficilement évitables, dues  
notamment à la volatilité des poudres, ce qui est peu économique pour l'exploitant  
industriel.

En revanche, les agglomérats de poudres, tels que des granulés, billes,  
plaquettes, etc. ne présentent pas de tels inconvénients.

20 Les agglomérats de zéolite à taux de liant supérieur à 5 % en poids peuvent  
être obtenus de façon conventionnelle par mélange d'une poudre cristalline de  
zéolite avec de l'eau et un liant (le plus souvent sous forme de poudre), puis par  
pulvérisation de ce mélange sur des agglomérats de zéolite jouant le rôle de  
germes d'agglomération. Pendant la pulvérisation, les agglomérats de zéolite  
25 peuvent être soumis à une rotation continue sur eux-mêmes selon une technique  
de type "boule de neige", par exemple dans un réacteur muni d'un axe de  
rotation. Les agglomérats ainsi obtenus se présentent alors sous forme de billes.

Une fois formés, les agglomérats subissent une cuisson à des températures  
en général comprises entre 500 et 700 °C et de préférence voisines de 600 °C. A  
30 titre d'exemple de liant, on peut citer le kaolin, la silice et l'alumine.

Les agglomérats préférés contiennent moins de 5 % en poids de liant. Un  
procédé d'obtention de ces agglomérats à faible taux de liant consiste à convertir  
le liant des agglomérats décrits ci-dessus en phase zéolitique. Pour cela, on  
commence par agglomérer une poudre de zéolite LSX avec un liant zéolitisable  
35 (par exemple kaolin ou métakaolin), puis on zéolitise par macération alcaline par  
exemple selon le procédé décrit dans la demande française No. 97 09283, puis  
on échange au sodium sur granulé zéolitisé. On peut ainsi aisément obtenir selon

l'invention des granulés titrant au moins 95% de zéolite échangée à 98% remarquablement performants.

#### MANIERES DE REALISER L'INVENTION

Le procédé de décarbonatation selon l'invention peut être mis en œuvre par

5 passage du flux gazeux sur un ou plusieurs lits d'adsorbant associés en parallèle ou susceptibles d'enchaîner de façon cyclique étape d'adsorption et étape de désorption (destinée à la régénération de l'adsorbant) ; au stade industriel, on opère préférentiellement selon un procédé par adsorption par variation de pression (PSA) et avantageusement par adsorption par variation de pression et

10 de température (PTSA). Les procédés de type PSA et PTSA impliquent la mise en œuvre de cycles de pression. Dans une première phase, le lit d'adsorbant assure la séparation du polluant par adsorption de ce constituant ; dans une seconde phase, l'adsorbant est régénéré par abaissement de la pression. A chaque nouveau cycle, il est essentiel que la désorption du polluant soit la plus complète

15 et la plus efficace possible, de façon à retrouver un état régénéré de l'adsorbant identique ou sensiblement identique à chaque nouveau cycle .

La pression partielle du CO<sub>2</sub> présent dans le flux gazeux n'excède en général pas 25 mbars et est de préférence inférieure à 10 mbars.

De façon à purifier en continu le flux gazeux tel que l'air, on dispose en

20 général en parallèle un certain nombre de lits d'adsorbant que l'on soumet en alternance à un cycle d'adsorption avec compression et de désorption avec décompression. Dans les procédés PSA et PTSA, le cycle de traitement auquel est soumis chaque lit comprend les étapes suivantes :

a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant

25 le lit d'adsorbant, le lit d'adsorbant assurant la séparation du ou des polluants (ici CO<sub>2</sub>) par adsorption

b/ désorber le CO<sub>2</sub> adsorbé par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer le CO<sub>2</sub> par l'entrée dans la zone d'adsorption;

30 c/ remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant gazeux pur par la sortie de la zone d'adsorption.

Ainsi, chaque lit est soumis à un cycle de traitement comprenant une phase de production de gaz pur, une seconde phase de décompression et une troisième phase de recompression.

35 Si le seul polluant à éliminer du flux gazeux est CO<sub>2</sub>, un seul lit d'adsorbant, constitué essentiellement par des agglomérats de zéolite NaLSX tels que définis plus haut est placé dans la zone d'adsorption.

S'il y a plusieurs polluants à éliminer, la zone d'adsorption peut alors comprendre plusieurs lits d'adsorbant susceptibles d'adsorber les impuretés ou polluants non désirés. Ainsi, pour éliminer le dioxyde de carbone et l'eau contenus dans l'air, on associera un agent dessicant pour adsorber l'eau tel que l'alumine ou un gel de silice et l'adsorbant de la présente invention.

De façon à optimiser les procédés PSA et PTSA, les phases de décompression et de compression des différents lits d'adsorbant sont synchronisées : il s'avère particulièrement avantageux d'introduire des étapes d'égalisation des pressions entre deux lits d'adsorbant, l'un étant en phase de décompression, l'autre en phase de recompression.

Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, les pressions d'adsorption sont en général comprises entre 0,2 et 20 bars et de préférence entre 1 et 10 bars tandis que les pressions de désorption sont en général comprises entre 0,02 et 5 bars et de préférence entre 0,1 et 2 bars.

Comme pour les procédés de décarbonatation de l'état de la technique, les températures dans la zone d'adsorption sont en général comprises entre 20 et 80 °C, et avantageusement entre 30 et 60 °C ; dans les procédés de décarbonatation de l'état de la technique, les températures de régénération qui sont nécessaires, pour obtenir une régénération suffisante de l'adsorbant sont typiquement de l'ordre de 130 à 170 °C, ce qui nécessite un chauffage de l'adsorbant et augmente le coût de l'installation industrielle.

Par rapport à l'état de la technique, la présente invention offre un avantage supplémentaire substantiel au niveau de la régénération de l'adsorbant dans la mesure où pour obtenir la même performance de l'adsorbant après sa régénération, les températures de régénération à mettre en œuvre sont comprises entre 100 et 120°C et sont donc bien inférieures à celles pratiquées jusqu'alors.

#### Exemples

Dans les exemples présentés, la zéolite est une zéolite LSX, de rapport Si/Al = 1, obtenue selon le mode expérimental suivant.

#### a) Préparation de la zéolite LSX

On synthétise une zéolite de type faujasite LSX, de rapport Si/Al = 1, en mélangeant les solutions suivantes :

#### Solution A :

On dissout 136 grammes de soude, 73 grammes de potasse (exprimée en pur) dans 280 grammes d'eau. On porte à ébullition entre 100-115°C, puis l'on dissout 78 grammes d'alumine. Une fois la dissolution effectuée, on laisse

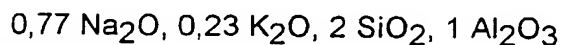
refroidir et on complète avec de l'eau jusqu'à 570 grammes pour tenir compte de l'eau évaporée.

Solution B :

On mélange 300 grammes d'eau et 235,3 grammes de silicate de soude (25,5 % en  $\text{SiO}_2$  ; 7,75 % en  $\text{Na}_2\text{O}$ ) sous légère agitation. On ajoute la solution de silicate dans la solution d'aluminate en environ 2 minutes sous forte agitation au moyen d'une turbine défloculeuse de type RAYNERI tournant à 2500 tours / minute (vitesse périphérique = 3,7 m/s), puis on abandonne le gel formé à 60°C pendant 24 heures sans agitation. Après ce laps de temps, on observe une décantation importante, caractéristique du processus de cristallisation. On opère alors une filtration puis un lavage avec environ 15 ml d'eau par gramme de solide. Celui-ci est ensuite mis à sécher à 80°C en étuve. La composition du gel de synthèse est :



L'analyse chimique du solide résultant de la synthèse fournit une composition :



L'analyse par diffraction par rayons X confirme que la poudre formée est constituée de faujasite pratiquement pure, accompagnée de traces de zéolite A dont la teneur est estimée à moins de 2 %. Une mesure de capacité d'adsorption de toluène est effectuée, après calcination à 550°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte : on trouve une capacité adsorbée de 22,5 % à 25°C et sous une pression partielle de 0,5.

L'échange sodique a été pratiqué en plusieurs échanges successifs, avec un rapport liquide/solide (L/S) de 10 ml/g, avec une solution de chlorure de sodium à 1 mole de NaCl par litre, à 90°C pendant 3 heures, chaque échange étant suivi d'un ou plusieurs lavages intermédiaires. Les capacités d'adsorption de  $\text{CO}_2$  sont mesurées après dégazage sous vide à 300°C pendant 16 heures.

Exemple 1 :

L'adsorbant utilisé est un granulé obtenu comme suit à partir de la poudre LSX décrite plus haut.

On mélange 42,5 grammes (exprimés en équivalent calciné), 7,5 grammes d'une argile fibreuse (exprimés en équivalent calciné), 1 gramme de carboxyméthylcellulose et l'eau adéquate pour pouvoir procéder à une extrusion sous forme d'extrudés de 1,6 mm de diamètre et d'environ 4 mm de long. Les

extrudés sont mis à sécher à 80°C et sont ensuite calcinés à 550°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

- La tableau 1 présente les résultats obtenus en capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> (en cm<sup>3</sup>/g) à 25°C, sous diverses pressions de CO<sub>2</sub>, de granulés de zéolite NaLSX agglomérée avec 15 % de liant et dont le taux d'échange en sodium est variable. Ils révèlent sans équivoque l'intérêt d'adsorbant NaLSX à taux d'échange sodique poussé pour la décarbonatation sous faibles pressions partielles.

Tableau 1

Taux d'échange en Na	Pression		
	2 mbars	5 mbars	10 mbars
94,5 %	25	37,2	45,5
97,5 %	29,2	40,3	47,8
99,5 %	32,5	42	49

- On voit clairement que les gains relatifs en capacité sont plus élevés pour les faibles pressions que pour les fortes pressions.

### Exemple 2

- L'adsorbant utilisé est un granulé (zéolitisé) obtenu à partir de la poudre de zéolite LSX telle que décrite plus haut.

- On utilise la poudre de zéolite LSX de l'exemple 1 en l'agglomérant, avec un mélange d'une argile de type montmorillonite (15 %), d'une argile de type kaolin (85 %), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. L'extrusion achevée, on effectue un séchage à 80°C et une calcination à 500°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau.

On immerge 10 grammes de ces agglomérés dans 17 ml d'une solution de soude à 220 g/l pendant 3 heures à 95°C. Les agglomérés sont ensuite successivement quatre fois lavés par immersion dans de l'eau à raison de 20 ml/g.

- On effectue les mesures de capacité d'adsorption de toluène dans les conditions précédemment décrites et l'on trouve les valeurs suivantes :

LSX agglomérée

(non traitée) 20,2 %

LSX agglomérée

- (traitée NaOH) 22,4 %



Cette valeur d'adsorption de toluène traduit le fait que le corps adsorbant est constitué par plus de 95 % de zéolite. Il s'agit là de résultats qui traduisent la bonne efficacité des corps zéolitiques selon l'invention, et qui reflètent aussi une meilleure cristallinité de la LSX obtenue par zéolitisation à la soude. Le spectre R.M.N. de haute résolution du silicium montre que le rapport Si/Al est égal à 1,01 dans le réseau cristallin.

La tableau 2 présente les résultats obtenus en capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> (en cm<sup>3</sup>/g) sous diverses pressions partielles de CO<sub>2</sub> pour des granulés de zéolite NaLSX contenant 5 % de liant zéolitisé et dont le taux d'échange en sodium est variable.

Tableau 2

Taux effectif d'échange en Na	Pression		
	2 mbars	5 mbars	10 mbars
94 %	30	43,4	53,5
97,5 %	35	47	56
99 %	38,5	49	58

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de décarbonatation de flux gazeux, de préférence d'air, pollué par  $\text{CO}_2$ , caractérisé en ce qu'on met en contact dans une zone d'adsorption le flux gazeux à purifier avec au moins un adsorbant essentiellement constitué d'une zéolite de type NaLSX de rapport Si/Al 1 à 1,15, échangée au sodium à un taux égal ou supérieur à 98%, le taux d'échange étant exprimé comme le rapport entre le nombre d'ions sodium et le nombre d'atomes d'aluminium en position tétraédrique, le reste de la capacité d'échange étant occupé par des ions potassium, agglomérée avec un liant, le taux de liant résiduel inerte de l'adsorbant étant inférieur ou égal à 20 % en poids.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le taux de liant résiduel inerte de la compositions zéolitique agglomérée est tout au plus égal à 5 % en poids.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on opère par adsorption modulée en pression (PSA) et de préférence par adsorption modulée en pression et en température (PTSA).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la zéolite X a un rapport Si/Al de 1.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les pressions en adsorption sont comprises entre 1 et 10 bars et les pressions de désorption entre 0,1 et 2 bars.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en œuvre d'un cycle de traitement comprenant les étapes :

a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant le lit d'adsorbant, le lit d'adsorbant assurant la séparation du ou des polluants par adsorption

b/ désorber le  $\text{CO}_2$  adsorbé par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer le  $\text{CO}_2$  par l'entrée dans la zone d'adsorption;

c/ remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant gazeux pur par la sortie de la zone d'adsorption.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'adsorbant est régénéré à une température comprise entre 100 et 120 °C.

8. Procédé de purification d'air pollué par  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  caractérisé en ce qu'on met en contact dans une zone d'adsorption le flux gazeux à purifier avec au moins un agent dessicant, de préférence à base d'alumine, et au moins avec un

adsorbant essentiellement constitué d'une zéolite de type NaLSX de rapport Si/Al 1 à 1,15, échangée au sodium à un taux égal ou supérieur à 98%, le taux d'échange étant exprimé comme le rapport entre le nombre d'ions sodium et le nombre d'atomes d'aluminium en position tétraédrique, le reste de la capacité d'échange étant occupé par des ions potassium, agglomérée avec un liant, le taux de liant résiduel inerte de l'adsorbant étant inférieur ou égal à 20 % en poids.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce qu'il comprend la mise en œuvre d'un cycle de traitement comprenant les étapes :

- a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant un lit d'agent dessicant et un lit d'adsorbant tel que défini à la revendication 1,
- b/ désorber le CO<sub>2</sub> et adsorbé par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer le CO<sub>2</sub> par l'entrée dans la zone d'adsorption;
- c/ remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant gazeux pur par la sortie de la zone d'adsorption.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/04 B01J20/18 C01B39/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 718 024 A (BOC GROUP INC) 26 June 1996 see page 2, line 3 - line 4 see page 2, line 39 - line 57 see page 3, line 8 - page 4, line 45 & US 5 531 808 A cited in the application ---	1-9
Y	EP 0 294 588 A (LAPORTE INDUSTRIES LTD) 14 December 1988 cited in the application see page 2, line 35 - line 37 see page 2, line 51 - page 3, line 2 ---	1-9
A	EP 0 173 501 A (BP CHEM INT LTD) 5 March 1986 see the whole document ---	1-9

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1999

Date of mailing of the international search report

15/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 882 244 A (MILTON) 14 April 1959 see claims 1-20 -----	1

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0718024	A	26-06-1996	US	5531808 A	02-07-1996
			AU	691699 B	21-05-1998
			AU	4044995 A	04-07-1996
			CA	2162345 A	24-06-1996
			CN	1131053 A	18-09-1996
			JP	8252419 A	01-10-1996
			NZ	280470 A	26-01-1998
			PL	312035 A	24-06-1996
			SG	34310 A	06-12-1996
			ZA	9510101 A	20-06-1996
EP 0294588	A	14-12-1988	GB	2205511 A	14-12-1988
EP 0173501	A	05-03-1986	JP	61068116 A	08-04-1986
US 2882244	A	14-04-1959	NONE		

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B01D53/04 B01J20/18 C01B39/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D B01J C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 718 024 A (BOC GROUP INC) 26 juin 1996 voir page 2, ligne 3 - ligne 4 voir page 2, ligne 39 - ligne 57 voir page 3, ligne 8 - page 4, ligne 45 & US 5 531 808 A cité dans la demande ---	1-9
Y	EP 0 294 588 A (LAPORTE INDUSTRIES LTD) 14 décembre 1988 cité dans la demande voir page 2, ligne 35 - ligne 37 voir page 2, ligne 51 - page 3, ligne 2 ---	1-9
A	EP 0 173 501 A (BP CHEM INT LTD) 5 mars 1986 voir le document en entier --- -/--	1-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cubas Alcaraz, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 882 244 A (MILTON) 14 avril 1959 voir revendications 1-20 -----	1



Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0718024 A	26-06-1996	US 5531808 A	02-07-1996
		AU 691699 B	21-05-1998
		AU 4044995 A	04-07-1996
		CA 2162345 A	24-06-1996
		CN 1131053 A	18-09-1996
		JP 8252419 A	01-10-1996
		NZ 280470 A	26-01-1998
		PL 312035 A	24-06-1996
		SG 34310 A	06-12-1996
		ZA 9510101 A	20-06-1996
EP 0294588 A	14-12-1988	GB 2205511 A	14-12-1988
EP 0173501 A	05-03-1986	JP 61068116 A	08-04-1986
US 2882244 A	14-04-1959	AUCUN	